



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09253454 A**(43) Date of publication of application: **30.09.97***POINM-07305*

(51) Int. Cl.

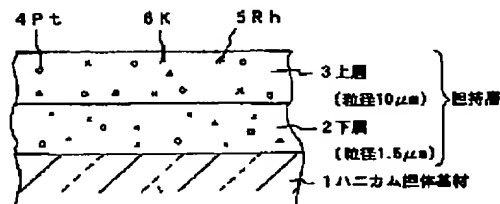
B01D 53/94**B01J 23/63****B01J 23/58****B01J 35/04**(21) Application number: **08063076**(71) Applicant: **TOYOTA MOTOR CORP**(22) Date of filing: **19.03.96**(72) Inventor: **OGURA YOSHITSUGU**(54) **CATALYST FOR PURIFYING EXHAUST GAS**the NO_x occlusion element in the support layer can be utilized effectively.

(57) Abstract:

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

PROBLEM TO BE SOLVED: To make durability excellent and to keep a high purification capacity for a long time by a method in which a support layer has the two layer structure of a lower layer and an upper layer which are formed from porous oxide particles having a specified average particle size for each layer.

SOLUTION: A catalyst for purifying exhaust gas is composed of a cordierite honeycomb support backing 1, a lower layer 2 of activated alumina powder of an average particle size of 1-5 μ m which is formed on the surface of the backing 1, and an upper layer 3 of activated alumina of an average particle size of 10-20 μ m which is formed on the surface of the lower layer 2. In the upper and lower layers 3, 2, Pt 4, Rh 5, and potassium as a NO_x occlusion element are supported respectively. Accordingly, the upper layer having a high percentage of voids is hardly blocked by heat and poisoning components. Moreover, even after duration, components to be purified such as HC and CO are purified by the catalyst noble metals and the NO_x occlusion element which are supported by the upper and lower layers 3, 2 so that the catalyst noble metals and



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-253454

(43) 公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/94			B 0 1 D 53/36	1 0 4 A
B 0 1 J 23/63			B 0 1 J 23/58	Z A B A
23/58	Z A B		35/04	A
35/04			23/56	3 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-63076

(22) 出願日 平成8年(1996)3月19日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 小倉 義次

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

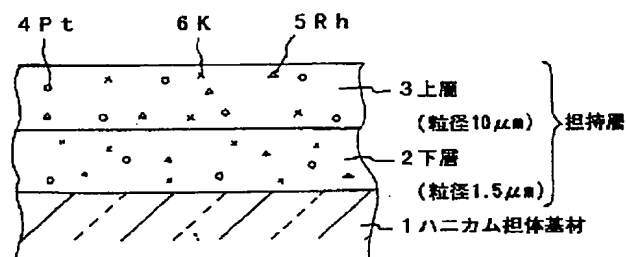
(74) 代理人 弁理士 大川 宏

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 耐久性の向上

【解決手段】 担持層を、平均粒径が1～5 μ mの酸化物多孔質体粒子から形成された下層と、下層表面に形成され平均粒径が10～20 μ mの酸化物多孔質体粒子から形成された上層との二層構造とする。上層は空隙率が高いため熱や被毒成分による閉塞が生じにくい。したがって耐久後もNO_xなどの下層への拡散が妨げられず担持層内部の触媒成分を有効に利用できる。また被毒物質は上層の濾過作用により下層に到達するのが阻止されるので、高温域での使用時に下層の細孔の閉塞やSO_xによるNO_x吸蔵元素の硫黄被毒が防止される。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 担体基材と、酸化物多孔質体よりなり該担体基材表面に被覆された担持層と、該担持層に担持された触媒貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれ該担持層に担持された NO_x 吸蔵元素と、からなる排ガス浄化用触媒において、前記担持層は平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の酸化物多孔質体粒子から形成された下層と、該下層表面に形成され平均粒径が $10 \sim 20 \mu\text{m}$ の酸化物多孔質体粒子から形成された上層との二層構造を有することを特徴とする排ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、リーンバーンエンジンからの排ガスなどを浄化するのに用いられる排ガス浄化用触媒に関し、詳しくは排ガス浄化用触媒の耐久性を向上させる手段に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、自動車の排ガス浄化用触媒として、 CO 及び HC の酸化と NO_x の還元とを行って排ガスを浄化する三元触媒が用いられている。このような三元触媒としては、例えばコーディエライトなどからなる耐熱性担体基材に γ -アルミナからなるコート層を形成し、そのコート層に白金(Pt)、ロジウム(Rh)などの触媒貴金属を担持させたものが広く知られている。

【0003】 一方、近年、地球環境保護の観点から、自動車などの内燃機関から排出される排ガス中の二酸化炭素(CO_2)が問題とされ、その解決策として酸素過剰雰囲気において希薄燃焼させるいわゆるリーンバーンが有望視されている。このリーンバーンにおいては、燃費が向上するために燃料の使用量が低減され、その結果燃焼排ガスである CO_2 の発生を抑制することができる。

【0004】 これに対し、従来の三元触媒は、空燃比が理論空燃比(ストイキ)において排ガス中の CO 、 H_2 、 NO_x を同時に酸化還元し、浄化するものであって、リーンバーン時の排ガスの酸素過剰雰囲気下における NO_x の還元除去に対しては十分な浄化性能を示さない。このため、酸素過剰雰囲気下においても効率よく NO_x を浄化しうる触媒及び浄化システムの開発が望まれている。

【0005】 そこで本願出願人は、先にアルカリ土類金属とPtをアルミナなどの多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-317652号公報)や、ランタンとPtを多孔質担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平5-168860号公報)、あるいはアルカリ金属とPtとをアルミナ担体に担持した排ガス浄化用触媒(特開平6-31139号公報)を提案している。これらの排ガス浄化用触媒によれば、リーン側では NO_x がアルカリ土類金属やランタン(NO_x 吸蔵元素)に吸

蔵され、それがストイキ又はリッチ側で HC や CO などの還元性成分と反応するため、リーン側においても NO_x の浄化性能に優れている。

【0006】 ところで、排ガス規制の強化及びエンジンの高性能化などにより、排ガス浄化用触媒への入りガスの平均温度及び最高温度は近年ますます上昇する傾向にあり、排ガス浄化用触媒にはさらなる耐熱性の向上が望まれている。また入りガス温度の上昇に伴い、高温域における NO_x 浄化性能の向上も望まれている。ところが従来の排ガス浄化用触媒では、高温域での使用により浄化性能が低下するという問題があった。この原因としては、(1)Ptなどの触媒貴金属のシントリング、

(2)アルミナ担体の比表面積の低下に伴う露出貴金属の減少、(3)燃料中に含まれる微量の硫黄に起因する SO_x による NO_x 吸蔵元素の被毒(硫酸塩の生成による NO_x 吸蔵能の低下)、(4)P、Zn、Ca化合物などの被毒成分による担体表面のガラス化や細孔の閉塞、などが挙げられる。

【0007】 そこで例えば特開昭63-252550号公報には、触媒担持層を二層とし、上層に特定量の微細なガラス化防止剤を混合したアルミナコート層を設けた排ガス浄化用触媒が開示されている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、特開昭63-252550号公報に開示された排ガス浄化用触媒では、リン酸亜鉛などがガラス化して触媒表面に付着するのを防止することができるものの、十分に満足できる耐久性を得るには至っていない。つまり触媒担体として通常用いられているアルミナには、一般に高比表面積で粒子径の小さなものが用いられ、触媒担持層は比較的緻密な状態となっている。したがって初期の触媒性能は良好であるが、熱及び被毒成分により担持層中の細孔が比表面積の低下と共に閉塞され、担持層内部に担持された貴金属や NO_x 吸蔵元素が有効に利用できなくなる。

【0009】 またアルミナ粒子どうしの間に形成される二次細孔も、熱あるいは被毒成分により閉塞され、担持層内部への HC 、 CO 、 NO_x などの拡散が不十分となる。これらの理由により、従来の排ガス浄化用触媒では高温域での使用中に触媒性能が低下し、耐久性が満足できるものとはなっていなかった。本発明はこのような事情に鑑みてなされたものであり、耐久性が向上した排ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決する本発明の排ガス浄化用触媒の特徴は、担体基材と、酸化物多孔質体よりなり担体基材表面に被覆された担持層と、担持層に担持された触媒貴金属と、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれ担持層に担持された NO_x 吸蔵元素と、からなる排ガス浄化用触媒において、担持層は平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の酸化物多孔質体粒

子から形成された下層と、下層表面に形成され平均粒径が10~20 μm の酸化物多孔質体粒子から形成された上層との二層構造を有することにある。

【0011】

【発明の実施の形態】担体基材としては、コーディエライトなどの耐熱性セラミックよりなるモノリス担体基材、金属箔製のメタル担体基材などが用いられる。担持層を構成する酸化物多孔質体としては、アルミナ(Al_2O_3)、シリカ(SiO_2)、ジルコニア(ZrO_2)、シリカ-アルミナ、ゼオライトなどが用いられる。上層と下層の酸化物多孔質体の材質は、同一でもよいし異なってもよい。

【0012】触媒貴金属としては、白金(Pt)、ロジウム(Rh)、パラジウム(Pd)、イリジウム(Ir)、銀(Ag)などが例示され、これらの一種又は複数種を担持することができる。また NO_x 吸蔵元素としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれる少なくとも一種を用いることができる。アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、フランシウムが挙げられる。また、アルカリ土類金属とは周期表2A族元素をいい、バリウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムが挙げられる。また希土類元素としては、スカンジウム、イットリウム、ランタン、セリウム、プラセオジム、ネオジムなどが例示される。

【0013】上記の触媒貴金属及び NO_x 吸蔵元素は、担持層の上層及び下層にそれぞれ担持される。担持量は上層と下層とで同一でもよいし異なってもよい。触媒貴金属の担持量は、上層及び下層ともに酸化物多孔質体1リットル当たり0.5~5gの範囲が望ましく、 NO_x 吸蔵元素の担持量は、上層及び下層ともに酸化物多孔質体1リットル当たり0.05~0.5モルの範囲が好ましい。

【0014】なお担持層には、さらに鉄、コバルト、マンガンなどの卑金属を担持してもよい。またセリア(CeO_2)を含有させれば、 CeO_2 の酸素吸蔵・放出作用により触媒性能を一層向上させることができる。本発明の最大の特徴は、担持層は平均粒径が1~5 μm の酸化物多孔質体粒子から形成された下層と、下層表面に形成され平均粒径が10~20 μm の酸化物多孔質体粒子から形成された上層との二層構造となっており、

【0015】このように構成したことにより、上層は空隙率が高いため熱や被毒成分による閉塞が生じにくい。したがって耐久後もHC、CO、 NO_x などの被浄化成分は、上層に担持された触媒貴金属及び NO_x 吸蔵元素により浄化されるとともに、上層の空隙を通過して下層にまで到達するため、下層に担持された触媒貴金属及び NO_x 吸蔵元素によっても効率よく浄化され、担持層内部の触媒貴金属及び NO_x 吸蔵元素を有効に利用でき

る。

【0016】また被毒物質は上層の濾過作用により下層に到達するのが阻止される。したがって高温域での使用時に下層の細孔の閉塞や SO_x による NO_x 吸蔵元素の硫黄被毒が防止され、下層の浄化性能が高く維持される。なお、下層を構成する酸化物多孔質体の平均粒径が1 μm より小さいと、少量の被毒物でも細孔を閉塞し易くなり、5 μm より大きくなると露出する触媒貴金属や NO_x 吸蔵元素の量が低下し浄化性能が低下する。また上層を構成する酸化物多孔質体の平均粒径が10 μm より小さいと、細孔の閉塞が生じやすくHC、CO、 NO_x などの被浄化成分の下層への拡散が困難となって高温域での使用後の浄化性能が低下し、20 μm より大きくなると露出する触媒貴金属や NO_x 吸蔵元素の量が低下して浄化性能が低下し、また高温域での使用時に粒子の脱落が生じる場合がある。

【0017】また下層の厚さ(コート量)としては50~200g/Lが適当であり、さらに上層の厚さ(コート量)としては200~50g/Lが適当であり、この範囲を外れると充分な改良効果が得られない。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明とその効果を具体的に説明する。

(実施例1)図1に本実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図を示す。この排ガス浄化用触媒は、コーディエライト製のハニカム担体基材1と、ハニカム担体基材1表面に形成された平均粒径1.5 μm の活性アルミナ粉末からなる下層2と、下層2表面に形成された平均粒径10 μm の活性アルミナ粉末からなる上層3と、から構成されている。そして下層2及び上層3には、それぞれPt4と、Rh5及び NO_x 吸蔵元素としてのカリウム(K)6が担持されている。以下、この排ガス浄化用触媒の製造方法を説明し、構成の詳細な説明に代える。

【0019】平均粒径1.5 μm の活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーAを調製した。スラリーAのアルミナ固形分は約50重量%である。一方、平均粒径10 μm の活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーBを調製した。スラリーBのアルミナ固形分は約50重量%である。

【0020】次に、直径30mm、長さ50mm、400セル/in²のコーディエライト製ハニカム担体基材1をスラリーAに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、120℃で2時間乾燥し、600℃で2時間焼成して、平均粒径1.5 μm の活性アルミナ粉末からなる下層2を形成した。下層2はハニカム担体基材

5

1の容積1リットルに対して80g形成され、その厚さは平均40 μ mである。

【0021】次いで下層2が形成されたハニカム担体基材1をスラリーBに浸漬し、引き上げて余分なスラリーを吹き払った後、120℃で2時間乾燥し、600℃で2時間焼成して、下層2表面に平均粒径10 μ mの活性アルミナ粉末からなる上層3を形成した。上層3はハニカム担体基材1の容積1リットルに対して75g形成され、その厚さは平均45 μ mである。

【0022】その後下層2及び上層3が形成されたハニカム担体基材1をジニトロジアンミン白金硝酸水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、120℃で2時間乾燥し、500℃で1時間焼成して、下層2及び上層3にPt4を担持した。Pt4の担持量はハニカム担体基材1の容積1リットルに対して1.5gであり、下層2及び上層3にほぼ同量担持された。

【0023】続いて下層2及び上層3が形成されPt4が担持されたハニカム担体基材1を塩化ロジウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、120℃で2時間乾燥し、500℃で1時間焼成して、下層2及び上層3にRh5を担持した。Rh5の担持量はハニカム担体基材1の容積1リットルに対して0.1gであり、下層2及び上層3にほぼ同量担持された。

【0024】さらに下層2及び上層3が形成されPt4とRh5が担持されたハニカム担体基材1を硝酸カリウム水溶液に浸漬し、引き上げて余分な水滴を吹き払った後、120℃で2時間乾燥し、500℃で1時間焼成して、下層2及び上層3にK6を担持した。K6の担持量はハニカム担体基材1の容積1リットルに対して0.1モルであり、下層2及び上層3にほぼ同量担持された。

【0025】（実施例2）平均粒径15 μ mの活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーCを調製した。スラリーCのアルミナ固形分は約50重量%である。

【0026】そしてスラリーBの代わりに上記スラリーCを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、実施例2の排ガス浄化用触媒を調製した。

（実施例3）平均粒径20 μ mの活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーDを調製した。スラリーDのアルミナ固形分は50重量%である。

【0027】そしてスラリーBの代わりに上記スラリーDを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施

6

例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、実施例3の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例1）実施例1で形成された下層2表面に、スラリーAを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例1の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0028】（比較例2）スラリーCを用いて下層2及び上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例2の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例3）スラリーAとスラリーEをそれぞれ同量混合した混合スラリーを調製し、実施例1と同様のハニカム担体基材を浸漬して実施例1と同様にしてコート層を形成した。コート層はハニカム担体基材1の容積1リットルに対して150g形成され、その厚さは約100 μ mである。

【0029】そして実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持し、比較例3の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例4）スラリーBを用いて下層2を形成し、スラリーAを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例4の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0030】（比較例5）平均粒径30 μ mの活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーEを調製した。スラリーEのアルミナ固形分は50重量%である。

【0031】そしてスラリーBの代わりに上記スラリーEを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例5の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例6）平均粒径5 μ mの活性アルミナ粉末100重量部と、硝酸アルミニウム水溶液60重量部と、アルミナ水和物5重量部及びイオン交換水100重量部を混合し、十分攪拌した後ボールミルでミリングしてスラリーFを調製した。スラリーFのアルミナ固形分は50重量%である。

【0032】そしてスラリーBの代わりに上記スラリーFを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例6の排ガス浄化用触媒を調製した。

（比較例7）スラリーBを用いて下層2を形成し、スラリーDを用いて上層3を形成したこと以外は実施例1と

同様にして下層2と上層3とからなる担持層を形成し、実施例1と同様にしてPt、Rh及びKを担持して、比較例7の排ガス浄化用触媒を調製した。

【0033】(試験例) 上記のそれぞれの排ガス浄化用触媒をマルチコンバータに装填し、排気量1.6Lのリーンバーンエンジンの排気系に取り付けた。その後、エンジン回転数3000rpm、空燃比A/F=22、触媒入りガス温度800℃の条件で10時間運転する耐久試験(以下、耐久という)を行った。

【0034】次に、耐久後それぞれの触媒を取り出し、10

耐久前の触媒とともにモデルガス中におけるNO_x 浄化率を測定した。測定は、表1に示すA/F=14.0相当のリッチモデルガス中にて触媒入りガス温度500℃で10分間前処理し、その後表1に示すA/F=21相当のリーンモデルガスに切り換えて触媒入りガス温度350℃におけるNO_x 浄化率を測定した。結果を表2に示す。

【0035】

【表1】

	CO %	C ₃ H ₆ ppmC	CO ₂ %	H ₂ O %	NO ppm	O ₂ %	N ₂
リーン	0.1	2000	10.5	4	500	6	残部
リッチ	0.6	2000	10.5	4	500	0.3	残部

【0036】

【表2】

		活性アルミナ粒子径(μm)		NO _x 浄化率(%)	
		下層	上層	耐久前	耐久後
実施例	1	1.5	1.0	85	63
	2	1.5	1.5	80	60
	3	1.5	2.0	79	51
比較例	1	1.5	1.5	84	44
	2	1.5	1.5	77	50
	3	1.5 & 3.0		82	42
	4	1.0	1.5	80	30
	5	1.5	3.0	70	31
	6	1.5	5	82	46
	7	1.0	2.0	70	29

(評価) 比較例に対し、実施例1～3では耐久前後のNO_x 浄化率が高く、耐久性が向上していることがわかり、これはアルミナ粉末の粒径を適切な範囲で下層で小さく上層で大きくした効果であることが明らかである。

【0037】比較例1は、下層と上層のアルミナ粒径がともに小さいため耐久前のNO_x 浄化率は高いが、耐久

時に上層の細孔閉塞やPtのシタリングが生じたものと推察され、耐久後のNO_x 浄化率が著しく低下している。また比較例2では下層と上層のアルミナ粒径が大きすぎるために、表面に露出するPt、Rh及びK量が不足し、耐久後のNO_x 浄化率は比較的高いものの実施例1～3には及ばない。

【0038】比較例3のように、アルミナ粒径の小さなものと大きなものを混合したものでは、耐久前のNO_x浄化性能は良好であるものの、耐久後のNO_x浄化性能は著しく低下している。これは、大きな粒径のアルミナ粒子の周囲を小さな粒径のアルミナ粒子が取り囲む状態となり、密に充填された構造となるため空隙率が低下し、担持層内をNO_xが十分拡散するのが困難となったためであろうと推察される。

【0039】下層と上層のアルミナ粒径を実施例1と逆にした比較例4では、耐久後のNO_x浄化率が極端に低下している。これは比較例1と同じ理由によるものであり、実施例1のような担持層構成とすることによって初めて耐久後も高いNO_x浄化率が得られることが明らかである。比較例5では上層3のアルミナ粒径が大きすぎるために、耐久前においてもNO_x浄化率が低い。また耐久後のNO_x浄化率が極端に低くなっているが、これは上層のアルミナ粒径が大きすぎるために、耐久試験時に上層が下層表面から脱落したためと推察される。

【0040】そして比較例6では、上層3のアルミナ粒

径がやや小さいために、被毒物等によりガス拡散が阻害される傾向が見え、比較例7では下層2のアルミナ粒径が大きすぎるために露出するPt、Rh及びK量が不足し、耐久前及び耐久後ともにNO_x浄化率が低くなっている。なお、上記実施例ではNO_xの浄化性能についてのみ記載したが、HC及びCOについても、その差はNO_xほどではないがNO_xの場合と同じ結果が得られたことを附記しておく。

【0041】

10 【発明の効果】すなわち本発明の排ガス浄化用触媒によれば、使用時の熱や被毒物質による細孔の閉塞及び触媒貴金属が生じにくいので、耐久性にきわめて優れ、高い浄化性能を長期間維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例の排ガス浄化用触媒の模式的断面図である。

【符号の説明】

1：ハニカム担体基材 2：下層 3：上層

【図1】

